

THÈSE

PRÉSENTÉE

A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS

POUR L'OBTENTION

DU DIPLOME DE PHARMACIEN DE 1re CLASSE

PAR M. LOUIS DEMONT

Né à Saint-Quentin (Aisne) le 28 mai 1865.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE CHIMIQUE DU CHLOROFORME
ACTION DES SULFURES DE POTASSIUM ET DE SODIUM

Soutenue le 25 juillet 1891.



MM. PRUNIER, *Président.*
MOISSAN, BOURQUELOT, } *Examinateurs.*

PARIS

TYPOGRAPHIE GASTON NÉE

1, RUE CASSETTE, 1

1891

THÈSE

PRÉSENTÉE

A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS

POUR L'OBTENTION

DU DIPLOME DE PHARMACIEN DE 1re CLASSE

Par M. Louis DEMONT

Né à Saint-Quentin (Aisne) le 28 mai 1865.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE CHIMIQUE DU CHLOROFORME
ACTION DES SULFURES DE POTASSIUM ET DE SODIUM

Soutenue le 25 juillet 1891.

MM. PRUNIER, *Président.*
MOISSAN, } *Examinateurs.*
BOURQUELOT, }

PARIS

TYPOGRAPHIE GASTON NÉE

1, RUE CASSETTE, 1

1891

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS

ADMINISTRATION

MM. G. PLANCHON, Directeur, ✲, ✪ I.
A. MILNE-EDWARDS, Assesseur, Membre de l'Institut, O ✲, ✪ I.
E. MADOULÉ, Secrétaire, ✪ I.

PROFESSEURS

MM. A. MILNE-EDWARDS, Membre de l'Institut, O ✲, ✪ I.	Zoologie.
PLANCHON, ✲, ✪ I	Matière médicale.
RICHE, O ✲, ✪ I	Chimie médicale.
JUNGFLEISCH, ✲, ✪ I	Chimie organique.
LE ROUX, ✲, ✪ I	Physique.
BOURGOIN, O ✲, ✪ I	Pharmacie galénique.
BOUCHARDAT, ✪ I	Hydrologie et Minéralogie.
MARCHAND, ✪ I	Cryptogamie.
PRUNIER, ✪ I	Pharmacie chimique.
MOISSAN, Membre de l'Institut, ✲, ✪ A	Toxicologie.
GUIGNARD, ✪ I	Botanique.
VILLIERS-MORIAMÉ, ✪ A, *Agrégé, chargé de cours*	Chimie analytique. (*Cours complémentaire.*)

Directeur et professeur honoraire : M. CHATIN, Membre de l'Institut, O, ✲, ✪ I.
Professeur honoraire : M. BERTHELOT, Membre de l'Institut, G. O ✲, ✪ I.

AGRÉGÉS EN EXERCICE

MM. BEAUREGARD, ✪ I.
VILLIERS-MORIAMÉ, ✪ A.
LEIDIÉ, ✪ A.
GAUTIER.

MM. BOUVIER, ✪ A.
BOURQUELOT, ✪ A.
BÉHAL.

CHEFS DES TRAVAUX PRATIQUES

MM. OUVRARD : 1re année	Chimie.
LEXTREIT, ✪ A : 2e année	Chimie.
RADAIS : 3e année	Micrographie.
QUESNEVILLE, ✪ A : 2e année	Physique.

Bibliothécaire : M. DORVEAUX, ✪ A.

Paris. — Typographie Gaston Née, 1, rue Cassette.

A MON GRAND-PÈRE

LE Dr E. DEMONCHAUX

CHEVALIER DE LA LÉGION D'HONNEUR
ANCIEN MÉDECIN EN CHEF DES HOSPICES CIVILS
ET DE L'HOPITAL MILITAIRE DE SAINT-QUENTIN

Témoignage d'affection.

A MA MÈRE

A MES FRÈRES

A MON COUSIN ET TUTEUR

ERNEST LAVISSE

PROFESSEUR A LA SORBONNE

Hommage de profonde reconnaissance.

A MON COUSIN

G. FIÉVET

PHARMACIEN DE 1re CLASSE

En remerciement de ses bons conseils

A M. LE D[r] L. PRUNIER

PROFESSEUR A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE
MEMBRE DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

Témoignage de sincère reconnaissance et de respectueux dévouement.

A MES MAITRES

CONTRIBUTION

A L'ÉTUDE CHIMIQUE

DU CHLOROFORME

ACTION DES SULFURES DE POTASSIUM ET DE SODIUM



INTRODUCTION

Lorsqu'une solution alcoolique de potasse caustique est mise en contact avec du chloroforme, ce dernier est rapidement attaqué : on obtient le formiate correspondant, de l'eau et du chlorure de potassium :

$$C^2HCl^3 + 4KHO^2 = C^2HKO^4 + 3KCl + 2H^2O^2.$$

Dans un mémoire récemment publié (1), M. le professeur Prunier montra que les sulfures réagissent aussi sur le chloral et indiqua que le chloroforme résultant de la décomposition de ce chloral peut à son tour entrer en combinaison.

Il se passe donc un phénomène, en certains

(1) *Journ. pharm. et chimie*, t. XX, n° 9.

points, comparable à la réaction que nous indiquions d'abord. Seulement, par suite de l'analogie qui existe entre l'oxygène et le soufre, et par suite du parallélisme qui semble régner entre deux séries de composés sulfurés et oxygénés d'un même groupe et d'un même type, les composés qui prennent naissance par union de ces éléments, dont l'un contient du soufre, renferment aussi du soufre dans leurs molécules, ce métalloïde pouvant ou remplacer l'oxygène en totalité, ou ne le remplacer seulement qu'en partie.

Dans le présent travail, nous nous sommes occupé spécialement de l'action des sulfures sur le chloroforme, étudiant d'abord les produits fournis par le monosulfure de potassium, puis ceux donnés par le monosulfure de sodium. Nous avons indiqué enfin l'action des sulfhydrates de sulfure de ces deux bases.

Tout d'abord, nous avons remarqué que l'eau, quelque minime qu'en soit la quantité, peut compliquer les résultats, soit en donnant naissance à des composés oxygénés, soit en dissolvant des composés chlorés ; aussi, nous sommes-nous déterminé à ne nous servir exclusivement que de milieux alcooliques absolus, qui ont d'ailleurs, sur d'autres véhicules, l'immense avantage de séparer d'un seul coup le chlore à l'état de chlorure de potassium et de chlorure de sodium,

insolubles dans l'alcool, rendant de la sorte l'étude plus simple et plus facile par l'élimination de toute la classe des produits chlorés.

L'emploi exclusif de l'alcool anhydre n'était cependant pas suffisant pour arriver au résultat désiré : il fallait encore tenir compte de l'eau contenue dans la molécule cristalline des corps, puisque le sulfure de sodium prend neuf molécules d'eau de cristallisation, $NaS + 9HO$, et le sulfure de potassium, cinq, $KS + 5HO$, ce qui ne peut manquer de ramener les solutions alcooliques à un état partiellement hydraté.

D'un autre côté, la préparation de ces composés anhydres est souvent pénible, quelquefois incertaine et l'emploi fort difficile surtout à cause de l'extrême déliquescence et de la rapidité avec laquelle ils se transforment et se décomposent.

Ces raisons nous ont amené à préparer spécialement nos matières premières et c'est ce point qui nous occupera tout d'abord.

Nous donnerons ensuite l'ensemble de la marche que nous avons suivie, puis nous reprendrons dans le détail chacune des diverses phases de l'opération afin d'étudier avec méthode, en suivant l'ordre de leur apparition, les différents composés obtenus.

L'histoire de plusieurs de ces corps soufrés est encore peu connue. De nombreux travaux ont été

publiés sur les xanthates proprement dits, sans épuiser encore le sujet. Les sulfoxanthates sont moins connus, bien qu'ils aient été décrits par Chancel, mais cette étude est loin d'être approfondie ; d'autres composés sont absolument nouveaux, comme les alcoolates de bisulfure de potassium et de sodium et aussi le corps qui répond à la formule de l'acide formique persulfuré $C^2 H^2 S^4$.

La méthode que nous avons adoptée, en divisant le sujet suivant ses grandes phases, rend l'étude plus claire et plus précise.

Mais, avant d'entrer dans cette étude, je tiens à prier mon excellent maître, M. le professeur Prunier, de recevoir ici l'hommage de ma sincère reconnaissance pour la bienveillance qu'il m'a toujours témoignée, les savants conseils qu'il n'a cessé de me donner pendant le cours de ce travail et pour l'honneur qu'il a bien voulu me faire en acceptant de présider cette thèse inaugurale.

CHAPITRE PREMIER

DE LA PRÉPARATION DES SULFURES ET DES MÉTHODES DE DOSAGE EMPLOYÉES

Pour éviter la déconcentration de l'alcool et pour obtenir le maximum d'énergie dans la réaction, il est nécessaire de se servir, ainsi que nous l'avons expliqué, de corps anhydres ou sensiblement privés d'eau.

Le plus pénible à obtenir dans ces conditions est de beaucoup le monosulfure de sodium, Na S.

Après plusieurs essais des différents moyens proposés (1), nous nous sommes arrêté au suivant dont les résultats ont été assez satisfaisants.

Des morceaux bien secs de monosulfure cristallisé et pur sont placés dans une capsule de porcelaine disposée sur un bain de sable et recouverte d'un entonnoir renversé, choisi de telle manière que les bords se placent exactement sur le pourtour du bain. Par la douille de l'entonnoir, un tube amène de l'hydrogène sulfuré pur et bien sec et l'on a soin de le

(1) M. Sabatier. *Encyclopédie chimique*, Sodium.

faire dégager au niveau du sulfure en laissant plus ou moins glisser le tube dans le bouchon qui le supporte; un second tube emmène au dehors le gaz avec l'eau éliminée.

Le sulfure étant placé dans la capsule et l'entonnoir plâtré sur le bain de sable, afin d'empêcher toute communication avec l'atmosphère ambiante, on chauffe : l'opération doit être menée le plus rapidement possible. Je me suis servi d'une trompe pour appeler l'hydrogène sulfuré et enlever l'eau.

La température élevée à laquelle on opère empêche la formation de sulfhydrate et la présence de l'acide sulfhydrique s'oppose bien aux décompositions. Cependant il est impossible d'empêcher complètement l'attaque de la capsule par le sulfure alcalin.

J'ai de la sorte obtenu un monosulfure de sodium à peine teinté en jaune et poreux comme de la pierre ponce.

Peu soluble dans l'alcool fort, il n'y avait pas moyen de songer à en faire des solutions, la liqueur ne pouvant être assez concentrée pour réaliser une action énergique avec le chloroforme. Nous avons tourné cette difficulté en pulvérisant le sulfure anhydre, l'additionnant d'alcool absolu et en ajoutant à ce mélange petit à petit le chloroforme. L'attaque, dans ces conditions, se fait bien et progressivement.

Le monosulfure de potassium étant plus soluble dans l'alcool absolu, il nous a été facile de le préparer.

Le procédé, que nous avons employé, présente cet

avantage de permettre le dosage rapide du produit avec une approximation très suffisante.

On dissout de la potasse dans de l'alcool anhydre, ce qui réalise déjà une purification du corps, et on mesure un volume total de la dissolution limpide obtenue. La moitié de cette solution est ensuite saturée d'acide sulfhydrique préalablement purifié et séché. Il suffit de mélanger cette liqueur avec la partie de potasse réservée pour ramener le sulfhydrate de sulfure qui s'est formé à l'état de monosulfure de potassium. Un dosage de potassium fera connaître le titre de ce métal et, par suite, la quantité de monosulfure dans chaque centimètre cube de la liqueur ainsi obtenue.

Quant aux dosages, nous n'avons eu de difficultés qu'avec le soufre, car nous avons rencontré des substances en contenant d'énormes quantités, plus de 80 p. 100, quelquefois même nous avons analysé du soufre brut et du sulfure de carbone.

Le nombre des procédés proposés est considérable : on sait en effet combien est délicat le dosage de quantités notables de soufre dans les matières organiques. Nous avons essayé de comparer la plupart des méthodes décrites. Elles nous ont donné des résultats plus ou moins défectueux surtout comme concordance des chiffres; il semble résulter de ces diverses opérations que les meilleurs procédés sont ceux dans lesquels l'oxydation du soufre peut se faire en présence d'une sorte de réserve d'oxygène en excès capable de fournir à la matière organique, en toutes

circonstances plus d'oxygène qu'il ne lui en faut pour mener l'oxydation à son terme.

Nous avions le choix, pour arriver à bout de notre tâche, entre deux procédés :

1° La bombe électrique de M. Berthelot ;

2° Le dosage au permanganate de M. Prunier (1).

Nous n'avons pas hésité à nous servir de cette dernière méthode qui n'exige aucun matériel spécial et qui donne, avec une certitude absolue, le dosage à 1/2 p. 100 près, ce que nous avons pu vérifier dans les circonstances très variées de nos opérations.

Ce procédé diffère des autres moyens anciennement connus en ce qu'on fait une combustion de la matière dans une atmosphère d'oxygène résultant de la décomposition, dans le tube même, du permanganate de potasse par la chaleur. Le soufre en brûlant se transforme en acide sulfurique qui, trouvant le potassium du permanganate décomposé, se change en sulfate de potassium, de sorte que jamais on ne constate même de traces d'acide sulfurique dans les laveurs au permanganate disposés à la suite du tube à combustion, tout le sulfate y restant inclus. Ce sulfate est ensuite traité à la manière ordinaire par le chlorure de baryum, puis pesé après incinération.

Le carbone a été dosé, soit par le chromate de plomb, soit par l'oxyde de cuivre lorsque nous n'avions que très peu de soufre, soit encore par le procédé au permanganate de M. Prunier. En effet, le carbone

(1) *Journal de pharmacie et de chimie*, décembre 1889.

se transforme en acide carbonique pendant la combustion, et par suite en carbonate de potassium que l'on peut décomposer par l'acide sulfurique et dont on peut recueillir l'acide carbonique dans des tubes à potasse pesés.

Les bases et l'hydrogène ont été analysés et dosés suivant les méthodes usuelles à l'état de sulfates et d'eau.

CHAPITRE II

ACTION DU MONOSULFURE DE POTASSIUM SUR LE CHLOROFORME

I

Les sels du potassium donnent, dans leur action sur le chloroforme, une attaque beaucoup plus nette et plus caractéristique que les sels de sodium : c'est donc par l'histoire des composés potassiques que nous commencerons l'exposé complexe de ce travail.

La réaction des sels potassiques sur le chloroforme donne lieu à un dégagement thermique considérable, et il est nécessaire de surveiller attentivement les additions de chloroforme afin d'éviter que l'opération ne revête une forme explosive.

Un volume connu de la solution titrée de monosulfure de potassium, KS, étant placé dans un ballon légèrement bouché afin d'éviter l'oxydation sans opposer une résistance qui pourrait devenir dangereuse, le chloroforme y est ajouté par petites fractions, en remuant sans ceses.

La réaction ne tarde pas à se produire, le mélange

s'échauffe lentement d'abord, puis subitement la chaleur augmente avec rapidité et il faut choisir cet instant, où le liquide va entrer en ébullition, pour refroidir sous un courant d'eau. Le phénomène tumultueux se continue plusieurs minutes, modéré cependant par les affusions réfrigérantes.

Si l'on envisage l'opération telle que nous venons de la décrire, il est impossible de ne pas être immédiatement frappé de l'analogie qui existe entre cette action et l'attaque du chloroforme par la potasse en solution alcoolique.

Si, en effet, de la potasse alcoolique est mise en contact avec du formène trichloré, ces deux corps ne réagissent pas de suite l'un sur l'autre; mais, lorsqu'on laisse le mélange en contact en agitant continuellement, on observe en peu de temps une élévation de température qui va s'accentuant de telle sorte qu'il devient nécessaire de refroidir, à la fin de l'attaque, pour éviter une action assez énergique pour prendre même une forme explosive. C'est alors, dans le produit refroidi, que l'on trouve le chlorure et le formiate, termes de la réaction (Dumas).

Ainsi qu'on peut le remarquer, le parallélisme existe donc complètement entre l'action du monosulfure de potassium et celle de la potasse alcoolique sur le chloroforme.

Revenons maintenant à la première de ces deux actions.

Dès que le chloroforme commence à réagir, on voit se former un précipité qui prend d'abord une colora-

tion jaunâtre devenant chamois au bout de quelques instants, puis finalement jaune orangé.

Le liquide, qui surnage, est pendant ce temps passé du rouge clair au rouge foncé. Une odeur fortement alliacée et sulfhydrique est nettement perceptible et, à partir de ce moment, la première de ces odeurs ne cesse plus de se manifester.

Lorsque le phénomène thermique est apaisé, on abandonne au repos le ballon pendant une heure, puis on le porte au B.M. dans le double but d'achever totalement la réaction, si une partie de la matière y avait échappé et, surtout, pour volatiliser le chloroforme dont il est bon d'employer un léger excès dans l'attaque.

Le chloroforme évaporé, on laisse le mélange refroidir lentement et se déposer en deux couches : le liquide rouge surnageant le précipité jaunâtre.

Telle est la première phase de l'opération, et quelque minutieux qu'en paraisse le détail, il était cependant nécessaire de l'exposer, les moindres changements amenant des conditions thermiques différentes et par suite des dissemblances dans les résultats.

La partie liquide est séparée mécaniquement du précipité au moyen d'un entonnoir muni d'un tampon de coton, en s'aidant de la trompe pour activer l'opération et éviter le plus possible l'oxydation.

1. — Une fois le précipité chamois rassemblé sur le filtre, on le lave avec de l'alcool absolu pour enlever le liquide rouge qui l'imprègne encore et on

le purifie en faisant passer un peu d'éther, le cinquième ou le sixième du volume de l'alcool employé.

Dans ces conditions, ce précipité est blanc, à peine teinté d'une légère coloration saumon ou chamois.

2. — A la partie la plus importante, au liquide alcoolique, auquel on joint les liqueurs de lavage du précipité (1), on ajoute son double volume d'éther préalablement desséché sur le chlorure de calcium. Cette addition provoque la séparation d'une petite quantité d'un liquide aqueux rouge foncé [illegible], très dense, qui tombe de suite au fond du vase.

Il pourrait, *a priori*, paraître étrange de trouver un liquide aqueux en ce moment, mais il suffit de faire remarquer que, dans les opérations déjà effectuées, l'alcool a pu absorber de l'humidité atmosphérique s'hydratant ainsi légèrement et qu'il y a en solution dans l'alcool des composés tellement avides d'eau, qu'ils prennent cette trace d'humidité pour former la solution aqueuse dont l'éther provoque la séparation.

Le produit [illegible] est donc recueilli et, dans la liqueur éthérée claire, on ajoute deux nouveaux volumes d'éther anhydre pour séparer encore un peu de liquide aqueux semblable au précédent.

3. — On ajoute à nouveau trois à quatre volumes d'éther anhydre, ce qui porte à six ou sept volumes et demi, la quantité totale, c'est-à-dire que l'éther est en excès, et on obtient un abondant précipité blanc [illegible] qui passe à l'état cristallisé. Du jour au lendemain, on a une belle cristallisation très nette et fort abondante d'aiguilles, longues souvent de 5 à 6 cen-

timètres, formant des houppes ou des étoiles sur les parois du vase.

4. — L'action de l'éther étant épuisée, on neutralise avec soin au moyen d'acide sulfurique étendu et il se sépare une masse résineuse blanche peu abondante qui est recueillie.

5. — Le liquide est ensuite nettement acidifié par l'acide sulfurique étendu de 10 volumes d'eau. La solution devient laiteuse : par agitation dans un flacon bouché, il y a décoloration de la liqueur et formation d'un précipité blanc légèrement coloré en jaune qui se redissout en partie dans l'éther, mais laisse une résine blanchâtre.

6. — La liqueur éthérée est distillée. Quant au liquide aqueux, acidifié par l'acide sulfurique, saturé d'éther et incolore, on l'évapore à part et on obtient, outre du sulfate de potasse, un produit d'apparence cireuse et grasse, qui ne se trouve qu'en petite proportion.

Le mode opératoire que nous venons de décrire est le procédé qui nous a servi dans toutes les attaques; quelques légers changements ont seuls été apportés pour approprier la méthode aux divers cas qui se sont présentés avec les différents sulfures.

II

Ayant envisagé la méthode dans son ensemble, reprenons point par point chacune des diverses phases, si nettes qu'elles forment, pour ainsi dire, autant de

chapitres particuliers, afin d'étudier les composés obtenus dans l'opération complexe que nous venons de décrire.

1. — Le précipité, obtenu immédiatement par action du monosulfure de potassium sur le chloroforme, a une grande importance et doit être recueilli le plus exactement possible.

En effet, tout le chlore du chloroforme est entraîné à l'état de chlorure de potassium, ce qui est prouvé surabondamment par l'étude ultérieure des produits fractionnés dont l'ensemble constitue le résultat de l'attaque. Aucun de ces produits ne contient de chlore; il devient donc facile d'évaluer, par un simple dosage du chlore, la quantité de chloroforme entrée en réaction; par conséquent, nous réalisons l'évaluation du carbone que nous avons à poursuivre dans les différentes combinaisons.

L'une de nos opérations, par exemple, comportait un précipité du poids de 124 grammes, lequel contenait 53 grammes de chlore. Ce chlore correspond à sensiblement 60 grammes de chloroforme, soit 6 grammes de carbone. C'est ce carbone dont nous nous sommes efforcé de poursuivre les transformations. La légère teinte du produit est due à la minime quantité de liquide rouge qui imprègne la masse et résiste aux lavages qu'il faut se garder de prolonger, à cause des oxydations; du reste, la quantité de cette matière colorée est négligeable.

2. — Envisageons le liquide rouge éthéro-alcoo-

lique fort peu hydraté par son contact avec l'atmosphère.

Il est rouge, alcalin, bien limpide et communique aux doigts une coloration rouge rosée très tenace, laquelle passe à l'orangé par action du bisulfite de soude.

Rien ne peut encore nous fixer sur sa composition, mais, dès qu'on y a ajouté une forte proportion d'éther, au moins deux volumes, on voit aussitôt se déposer un liquide d'une couleur rouge intense.

Nous avons d'abord essayé de faire cristalliser ce liquide très dense, mais nous n'avons obtenu rien de bien défini, ou plutôt, nous avons eu un mélange de plusieurs composés solubles dans l'eau (tels que des sulfures), et un produit cristallisé, mais qu'il fut impossible d'extraire assez pur pour l'analyser.

Nous avons donc cherché un autre moyen de nous renseigner sur la composition de ce sel et nous y avons été amené par la remarque qu'une solution de sulfate de cuivre ne donnait pas seulement un précipité noir de sulfure, Cu S, mais encore un précipité rouge très nettement perceptible. Nous avons donc cherché à obtenir le remplacement de la potasse par d'autres métaux dans cette combinaison saline.

Tout d'abord, il fallut modifier légèrement la manière d'obtenir ce liquide coloré de façon à l'avoir plus pur et, pour cela, il a suffi de recueillir le premier liquide aqueux très rouge, puis ensuite d'agiter, avec de l'eau, la solution éthérée pour obtenir une liqueur rouge rosée ne contenant plus de traces appré-

ciables de sulfures et précipitant bien en rouge cramoisi les sels cuivriques.

C'est avec cette solution, neutralisée rigoureusement par l'acide sulfurique, que nous avons fait toute une série d'essais dont nous allons donner les résultats.

Avec le sulfate de cuivre ou le chlorure presque neutre, nous avons obtenu un précipité d'une belle couleur rouge cramoisi, insoluble dans l'eau, presque insoluble dans l'ammoniaque et qu'il a été impossible de dissoudre dans le sulfure de carbone.

Avec l'acétate neutre de plomb, on a un précipité jaune orangé.

Avec le chlorure de mercure, le précipité est jaune orangé passant au blanc après un certain temps de repos ; il faut noter dans ce cas la présence de dérivés mercuriels du mercaptan qui influent sur la couleur et tendent à ramener le corps au blanc.

Avec l'azotate d'argent, il se forme un composé jaune rouge.

Avec le bichlorure d'étain, le précipité est d'un jaune serin et d'un jaune rouge avec le nitrate acide de bismuth.

Enfin il est un caractère tout à fait commun à chacune de ces réactions, c'est la rapidité avec laquelle les précipités s'altèrent en faisant retour aux sulfures correspondants.

Le sel de cuivre rouge cramoisi est seul beaucoup plus stable, aussi est-ce par lui que nous avons entrepris l'étude du groupe.

Au liquide ne contenant plus de quantités appréciables de sulfure, on ajoute du sulfate ou du chlorure de cuivre. La liqueur se fonce d'abord beaucoup, puis il se forme un précipité comme floconneux qui se rassemble peu à peu et s'agglomère en lamelles transparentes d'un rouge violacé. Avec une quantité appropriée de sel cuivrique, on arrive à décolorer très sensiblement la liqueur.

Le précipité est alors facile à isoler. On le lave et on le sèche.

Les analyses de ce composé ont donné les résultats suivants :

C	21,0
H	2,8
S	57,3
Cu	18,9

Ces chiffres conduisent à la formule $C^6H^5CuS^6$, qui exige théoriquement :

C	21.3
H	2.99
S	56.8
Cu	19.

Déjà l'ensemble si caractéristique des réactions que nous venons d'énumérer nous avait mis sur la voie en nous faisant songer aux composés xanthiques ou aux corps voisins.

Zeise (1), en effet, en 1822 et en 1835, montra que

(1) Zeise. *Schw. Journ.*, t. XXXVI, p. 1 ; — t LXIII, p. 160.

le sulfure de carbone attaque l'alcool potassé ou sodé pour donner un sel bien cristallisé en belles aiguilles prismatiques soyeuses, et auquel il donna le nom de xanthate de potasse à cause de sa propriété de précipiter les sels de cuivre en jaune.

L'acide chlorhydrique étendu met en liberté dans ce corps une huile incolore, plus dense que l'eau, d'odeur piquante, très facilement altérable et qui n'est autre que l'acide xanthique ou éthyldisulfocarbonique répondant à la formule $C^6H^6O^2S^4$ [$C^3H^6OS^2$].

La série presque entière des combinaisons salines est connue et s'obtient, tantôt par double décomposition au moyen du xanthate de potasse, dont Couerbe (1) a donné un procédé de préparation facile, tantôt par la méthode de Hlasiwetz (2), qui consiste à dissoudre de l'alcoolate de sodium dans du sulfure de carbone et à faire réagir les chlorures métalliques anhydres.

Cette série est caractérisée par la couleur toute spéciale des composés obtenus, avec les sels de cuivre, de plomb et de mercure notamment.

Du xanthate de potasse, ajouté à une solution cuivrique, forme en premier lieu un sel brun de cuivre au maximum qui bientôt se change en beaux flocons jaunes de sel au minimum.

La plupart des sels des autres métaux sont jaunes aussi et solubles dans l'ammoniaque, cependant les composés avec le zinc et avec le mercure sont blancs.

(1) Couerbe. *Ann. de chim. et de phys.*, (2), t. LXI, p. 225.
(2) Hlasiwetz. *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXXII, p. 87.

Les sels de nickel (1) sont brun-chocolat et solubles dans l'ammoniaque, tandis que ceux de cobalt sont verts et presque totalement insolubles dans ce réactif, ce qui donne un excellent moyen de séparer ces deux bases dans un mélange.

Par l'action de l'iode, Desains (2) a obtenu des cristaux de persulfure éthyldisulfocarbonique $C^{12}H^{10}O^4S^8$ [$G^6H^{10}O^2S^4$].

Enfin, d'après Sacc (3), le xanthate potassique se décompose, en présence de l'eau, au-dessous de 100 degrés, en : sulfocarbonate, alcool, hydrogène sulfuré et acide carbonique ; à 100 degrés en : alcool, sulfure de carbone, monosulfure, eau, acide sulfhydrique et acide carbonique, et lorsqu'on le distille sec à une température élevée, au delà de 200 degrés, en : mercaptan, sulfure de carbone, bisulfure alcalin et charbon.

Comme ces corps peuvent réagir entre eux, on obtient, en outre, diverses combinaisons, telles que des sulfures d'éthyle, de l'oxysulfure de carbone, etc. (4).

Dumas et Péligot remplacèrent le sulfure de carbone par du gaz carbonique et obtinrent une série de composés du même ordre, dans lesquels il n'y avait plus que de l'oxygène.

(1) T.-L. Phipson. *Compte rendu*, t. LXXXI, p. 1459.
(2) Desains. *Ann. de chim. et de phys.*, (3), t. XX, p. 496.
(2) Debus. *Ann. der Chemie und Pharm.*, LXXII, p. 1.
(3) Sacc. *Ann. der. Chem. und Pharm.*, t. LI, p. 345.
(4) Debus. *Ann. chimie et physique*, (3), t. XXXVI, p. 241.
(4) Schützenberger. *Chimie générale.*

Chancel (1), considérant l'analogie des fonctions chimiques qui existent entre l'alcool et le mercaptan, a réussi à obtenir deux séries parallèles aux xanthates et aux carbovinates, en remplaçant l'alcool par le mercaptan dans la combinaison avec le sulfure de carbone

$$C^2S^4 + C^4H^5KS^2 = C^6H^5KS^6$$

C'est ainsi qu'il est parvenu à obtenir des composés dans lesquels tout l'oxygène est remplacé par du soufre, comme le montre le carbovinate trisulfuré $C^6H^5KS^6$, appelé aussi sulfoxanthate et correspondant au xanthate vrai $C^6H^5KO^2S^4$.

Bien que n'ayant pas poussé très loin son étude, Chancel montra cependant qu'il y a de notables différences entre les xanthates et les sulfoxanthates.

D'abord, avec un composé cuivrique, on obtient, non plus un précipité jaune, mais un sel de protoxyde rouge cramoisi très vif, dont la formation s'accompagne de la production d'un corps semblable à celui observé par Zeise et que M. Gerhardt (2) suppose être identique au composé observé par Desains avec l'iode et le xanthate de potasse.

Les sels d'argent, de mercure et de plomb précipitent en jaune. Ces composés s'altèrent rapidement en donnant les sulfures correspondants.

Ainsi qu'on peut le voir par ce rapide exposé, l'histoire des composés xanthiques n'est point abso-

(1) Chancel. *Compte rendu*, XXXI, p. 521, t. XXXII, p. 587; t. XXXII, 643; — *Ann. chimie et phys.* (3), t. XXXV, p. 467.

(2) Gerhardt. *Traité de Chimie*.

lument connue, celle des sulfoxanthates l'était encore bien moins. Il en résulte, en particulier, qu'il n'existait guère pour se procurer ces corps que le seul moyen d'unir extemporanément le sulfure de carbone avec le mercaptan potassé.

De plus, la constitution de ce corps n'est peut-être pas définitive, sa formule en faisant en particulier un métamère de l'acide lactique persulfuré.

Tel est, à peu près, l'état de la question, au point de vue historique; et ce que nous venons de dire suffit à montrer en tous cas que, si on compare, d'une part, les chiffres obtenus dans l'analyse de nos produits, d'autre part l'ensemble des réactions colorées avec les différents sels métalliques, on voit s'accuser le parallélisme étroit, sinon l'identité absolue, qui existe entre les composés sulfoxanthiques de Chancel et les combinaisons que nous avons obtenues.

Nous ne nous arrêterons pas sur le liquide que l'on trouve après addition de deux nouveaux volumes d'éther (soit quatre environ en tout). La composition est la même que celle du liquide que nous venons d'examiner et où nous avons caractérisé la présence des sulfoxanthates; l'éther, dans ce cas, n'a fait que parachever la séparation déjà commencée de la solution.

III

3. Le volume de l'éther augmentant encore et atteignant six ou huit volumes, nous voyons appa-

raître les belles aiguilles cristallines dont nous avons parlé en 3 (voir page 17).

Ces cristaux sont parfaitement définis en aiguilles longues de 5 à 6 centimètres, et disposées tantôt en forme de houppes, tantôt en forme d'étoiles à nombre indéterminé de rayons, ou bien encore leur structure est filamenteuse et comme lanugineuse.

Blancs et brillants, ils sont extrêmement avides d'eau, et lorsque nous voulûmes les extraire du milieu éthéro-alcoolique où ils se trouvaient, nous les vîmes tomber en déliquescence aussitôt que l'éther, qui les imbibait, fut évaporé.

Les cristaux furent isolés mécaniquement au sein de la vapeur d'éther et égouttés seulement du liquide contenant les produits que nous venons de décrire. Ils furent ensuite lavés dans de l'éther anhydre.

Un poids connu est placé dans un dessiccateur à acide sulfurique et le vide y est fait. Placés ainsi à l'abri de l'air, les cristaux perdent peu à peu de leur poids pendant qu'un changement s'opère dans leur structure intime. Ils perdent leur limpidité et leur transparence, puis se réduisent en une poudre blanche, fort dense. Il faut plusieurs semaines pour les amener à poids constant et la perte éprouvée est sensiblement de 40 p. 100. D'autre part, un poids connu est soumis à l'action de la chaleur dans une étuve Gay-Lussac; mais l'air altère profondément le corps en peu de temps, ne laissant plus qu'un mélange de sulfite et d'hyposulfite avec un peu de soufre.

Nous avons eu recours à une méthode qui, dans un

cas analogue, nous avait donné de bons résultats.

Une prise d'essai, pesée aussi exactement que possible, est placée dans un vase de verre à parois minces que peut traverser un courant d'hydrogène pur et parfaitement séché. Une trompe à eau, faisant aspiration, appelle et l'hydrogène et l'humidité dégagée. Le vase est plongé dans un bain-marie dont l'eau est peu à peu portée à l'ébullition.

Vers + 70 degrés, la matière entre en fusion; en même temps, on voit se dégager des bulles nombreuses d'un corps gazeux qui est entraîné. Le liquide, d'abord parfaitement limpide et incolore, ne tarde pas à se prendre en masse blanche à peine teintée de jaune et, quand le poids est devenu invariable, la perte est sensiblement 40 p. 100, c'est-à-dire en tous points conforme à celle obtenue dans le vide en présence d'acide sulfurique.

Ce premier résultat acquis, nous avons pratiqué les dosages, par les méthodes que nous avons indiquées, sur chacun des éléments constituant cette substance ainsi obtenue sèche et nous avons trouvé comme moyenne de nos déterminations :

TROUVÉ		CALCULÉ	
C.	3,38	C.	3,5
K.	50,9	K.	51,23
S.	41,6	S.	42,05
H et O	3,7	H et O	3,1

Ces résultats conduisent à donner une formule brute $C^4 H^6 O^2 + 9 (KS^2)$, en rapportant à une molécule d'alcool.

Déjà j'ai eu l'occasion de rencontrer de semblables combinaisons et j'ai signalé (1) des alcoolates de bisulfures alcalins obtenus par synthèse et ayant cette composition.

Depuis longtemps, on sait que l'alcool absolu peut donner des combinaisons avec différents sels métalliques, combinaisons dans lesquelles il semble jouer le rôle de l'eau d'hydratation dans les sels hydratés : des combinaisons de zinc, de chaux, de magnésie, etc., sont décrites.

Les sulfures peuvent, eux aussi, engendrer des combinaisons du même genre et j'ai obtenu par synthèse deux de ces combinaisons moléculaires. Les conditions dans lesquelles je m'étais placé lors de ces essais se sont retrouvées dans le présent travail et les produits obtenus mènent aux mêmes résultats.

Un mélange de mono et de polysulfures de potassium, étant en solution dans l'alcool absolu, réagit sur ce dernier, surtout en portant quelques instants à l'ébullition. Le liquide filtré est jeté dans quinze ou vingt fois son volume d'éther : il se produit un précipité.

Si l'éther a été parfaitement desséché, on obtient un précipité blanc, abondant, dense, grenu, à peine cristallin qui se réunit au fond du matras. Ou bien l'éther n'a été qu'en partie desséché, et l'on voit apparaître un précipité qui se forme en beaux cristaux blancs, brillants et nettement définis; en même temps, on retrouve la poudre cristalline du premier cas. Il

(1) *Bull. Sociét. chimiq.* (3), t. V, page 743.

semble, d'après cela, que le précipité ait besoin d'eau pour prendre la forme cristalline aiguillée.

Au premier abord, on pouvait penser que ce précipité était dû à l'action de l'éther sur l'éthylate sodique ($C^4 H^5 Na O^2$) et composés analogues qui pouvaient se former, surtout pendant l'ébullition, aux dépens du sodium contenu dans le mélange des sulfures et de l'alcool absolu; mais des expériences montrèrent que de l'éthylate formé de toutes pièces au moyen du sodium réagissant sur l'alcool absolu et maintenu en solution par un excès d'alcool, ne précipite aucunement par l'éther, même anhydre.

Les dosages du carbone, de l'hydrogène, du soufre et du potassium sont en parfaite concordance avec ceux que fournissent les produits obtenus directement dans l'attaque du chloroforme.

La perte, dans le vide ou à chaud à l'abri de l'air, est aussi semblable.

J'ai de même examiné si le sulfure était un mono ou un polysulfure et j'ai bien constaté la présence d'un polysulfure.

Si nous nous reportons à la combinaison cristallisée obtenue en premier lieu, nous voyons que la perte, voisine de 40 p. 100, est justement la quantité fixée par la théorie pour donner une combinaison à molécules égales d'alcool et de bisulfure de potassium, soit $C^4 H^6 O^2 \, KS^2$, laquelle, par action du vide ou de la chaleur, ne garde plus qu'une molécule d'alcool pour 9 de bisulfure, $C^4 H^6 O^2 9 KS^2$, ainsi que cela résulte des analyses.

Le départ de l'alcool est démontré expérimentale-

ment en recueillant le produit qui s'échappe sous forme gazeuse durant les premières minutes d'ébullition de la substance, comme nous l'avons déjà fait remarquer.

Toutes ces données ne diffèrent en aucune manière des produits que j'ai obtenus par synthèse ; c'est donc leur identification.

En résumé, dans l'attaque du chloroforme par le monosulfure de potassium, une partie des sulfures a réagi pour donner $C^4H^6O^2KS^2$ qui cristallise en présence de l'éther et se sépare. Ce corps, sous l'influence du vide sec ou de la chaleur, passe à la composition $C^4H^6O^2(9\,KS^2)$.

IV

4. — Une nouvelle addition d'éther ne donnant plus aucun résultat, il est procédé à la neutralisation de la liqueur qui est toujours alcaline.

Il arrive souvent que les traitements successifs ayant pour but d'enlever les xanthates, diminuent beaucoup l'alcalinité : dans ce cas, il est difficile de séparer la matière résineuse obtenue en liqueur neutre de celle recueillie en liquide acide.

Nous en avons cependant préparé plusieurs fois des quantités assez considérables et nous avons constaté qu'il n'y avait point là un seul corps, mais un mélange dans lequel on trouve du sulfate de potasse provenant de l'action de l'acide ajouté sur la potasse, qui est libre par décomposition des sels existants dans la

liqueur alcaline, tels que l'éthylate, l'alcoolate, des sulfures, etc.

On trouve encore du soufre en petite quantité, puis une matière carbonée amorphe, presqu'insoluble dans le sulfure de carbone, blanche ou à peine teintée de jaune, qui est la partie importante du produit et sur laquelle on pratique les analyses.

Pour obtenir cette masse exempte de sulfate et de soufre libre, nous opérons de la manière suivante.

Le précipité tout entier, obtenu par la neutralisation, est soumis une demi-heure à l'ébullition dans l'eau pour dissoudre le sulfate, et ramener tout le soufre libre à la variété soluble dans le sulfure de carbone. On filtre, le résidu est séché après lavages et mis en contact avec le sulfure de carbone pour dissoudre le soufre libre. La matière ainsi traitée est enfin séchée à l'étuve Gay-Lussac afin d'éliminer les dernières traces de sulfure de carbone et se trouve prête pour les analyses.

Si l'opération a été faite peu de temps après l'attaque et si elle a été conduite avec toute la rapidité possible, on obtient alors un produit dont la composition centésimale est la suivante, d'après la moyenne de résultats numériques :

C.	15,2
H.	2,33
S.	81,75

Ces chiffres s'accordent complètement avec ceux que doit fournir l'acide formique persulfuré $C^2H^2S^4$, qui exige théoriquement :

C.	15,38
H.	2,56
S.	82,0

Si la matière est recueillie dans des conditions moins avantageuses, surtout au contact des composés sulfoxanthiques, elle s'imprègne de ces derniers qu'il devient alors extrêmement difficile d'en séparer totalement.

On est aussitôt averti du mélange par les analyses où l'on voit le soufre baisser pendant que le carbone augmente, puisque les sulfoxanthates contiennent plus de carbone que l'acide formique sulfuré.

Nous avons obtenu, dans ces conditions, un grand nombre d'analyses parmi lesquelles nous prenons les deux exemples suivants :

C.	19,2	C.	21,0
H.	4,1	H.	2,6
S.	76,5	S.	75,2

Si enfin l'ébullition et les lavages ont été trop prolongés, le produit finit par s'oxyder.

5. — Passons maintenant au composé résinoïde qui précipite dans la liqueur rendue nettement acide.

Ici, l'étude est beaucoup simplifiée par l'absence complète de résidu minéral. Mais, comme la matière est recueillie en liqueur acide, elle peut contenir du soufre libre et même un peu de bisulfure d'hydrogène, aussi lui faisons-nous subir une ébullition dans l'eau et un contact avec le sulfure de carbone, afin d'être certain d'enlever tout le soufre non combiné à la matière organique.

La résine ne contient plus maintenant que trois éléments combinés : du carbone, de l'hydrogène et du soufre.

Elle a l'aspect d'une poudre d'un blanc jaunâtre, insoluble dans l'eau, même bouillante, à peine soluble dans l'alcool et dans l'éther et insoluble dans le sulfure de carbone. Cette substance a la propriété de se dissoudre dans les bases fortes et dès lors nous avons entrepris de réaliser des sels cristallisés de potassium ou de sodium. Nous avons essayé à plusieurs reprises et nous sommes parvenu à des corps entièrement cristallisés, mais ces sels sont tellement solubles dans l'eau et ne cristallisent que dans des solutions si concentrées qu'il est impossible de procéder à l'essorage et à la purification des cristaux.

Nous avons essayé aussi de faire cristalliser en milieu alcoolique absolu afin d'éliminer le carbonate de potassium et de hâter l'opération. Aussi bien avec l'alcool qu'avec l'eau, nous avons remarqué que la potasse, ou la soude, en liqueur concentrée dissolvait d'abord et assez facilement la résine, mais que peu d'instants après, ou de suite en étendant cette solution d'alcool ou d'eau suivant le liquide employé, une partie de la résine se précipite, amorphe et devient insoluble dans la potasse.

Cette portion insoluble, analysée, nous a fourni des chiffres de carbone de 15, 8 p. 100 et autres chiffres voisins, ce qui ramène cette résine à l'acide formique persulfuré, débarrassé des impuretés qui le souillaient dans la résine, ainsi que nous l'avons expliqué.

En tous cas, il ressort de ces essais que cette masse amorphe peut se dissoudre dans les alcalis et cristalliser en totalité, mais que cette solution laisse précipiter une partie insoluble au bout de peu de temps.

Il nous a été impossible de fixer le poids moléculaire de ce corps, nous ne connaissons aucun liquide ayant un point de congélation fixe capable de le dissoudre et permettant d'employer la méthode de M. Raoult.

Tout ce que nous avons dit au sujet du corps résineux, recueilli en liqueur neutre, serait à reproduire pour cette résine. Les analyses ne diffèrent en rien, le dosage de chacun des éléments étant absolument semblable dans les deux cas.

Les deux résines paraissent donc identiques.

Pour achever l'opération, nous n'avons plus maintenant qu'à agiter le liquide avec de l'eau afin de concentrer dans cette dernière l'acide sulfurique et à traiter l'éther surnageant.

Cette solution éthérée doit naturellement contenir tous les composés à fonction alcool ou éther qui se groupent autour du mercaptan dont la formation est à peu près inévitable, étant donnés les milieux dans lesquels on opère.

C'est ainsi que nous avons eu à compter avec le sulfure d'éthyle (1), liquide à odeur fétide, bouillant à + 91 degrés et ayant pour formule $C^8 H^{10} S^2$ [$(C^2 H^5)^2 S$) et avec le bisulfure d'éthyle, $C^8 H^{10} S^4$ [$(C^2 H^5)^2 S^2$], dont

(1) Regnault. *Ann. Chimie et Phys.* (2), t. LXXI, p. 353-387.

le point d'ébullition atteint + 151 degrés sans parler des dérivés voisins de la série xanthique (1).

En dehors de ces composés sulfurés, l'ensemble des opérations, que nous venons de décrire, était de nature à nous faire songer à l'éther formique triéthylique de Kay, puisqu'il s'agissait d'une attaque par les alcalis s'effectuant au sein d'alcool absolu.

En effet, Kay (2) a montré que le chloroforme est attaqué par une solution d'alcool sodé pour donner un éther triéthylique suivant la réaction :

$$\text{Ɵ}HCl^3 + 3(\text{Ɵ}^2H^5Na\,\Theta) = \text{Ɵ}H(\text{Ɵ}^2H^5\,\Theta)^3 + 3\,NaCl$$

lequel éther est un liquide incolore à odeur forte et aromatique, bouillant vers 150 degrés.

Toutes ces considérations nous ont amené à pratiquer une distillation de la liqueur éthérée après séparation des xanthates et de l'alcoolate de bisulfure.

La masse principale de l'éther ayant été éliminée d'abord au bain-marie à vapeur, nous chauffons notre cornue sur un bain-marie ordinaire.

Jusqu'à + 70 degrés, les produits sont constitués par un mélange d'eau et d'alcool saturé de dérivés des mercaptans et de mercaptan lui-même.

De + 70 degrés à + 80 degrés, on recueille de l'alcool principalement.

De + 80 degrés à + 100 degrés, il passe de l'eau et de l'alcool, mais ce mélange devient bientôt laiteux

(1) Zeise. *Ann. de Pogg.*, t. XXXI, p. 371.
(1) Schützenberger. *Chimie générale.*
(2) Kay. *Ann. der Chemie und Pharmac.*, t. XCII, p. 246.

par suite de la formation d'un composé blanc jaunâtre qui est le monosulfure d'éthyle $C^8 H^{10} S^2$, dont le point d'ébullition est + 91 degrés et qui est insoluble dans l'eau.

Il reste en ce moment très peu de produit dans la cornue, qu'on chauffe alors sur le feu directement.

De + 100 degrés à + 125 degrés, il passe de l'eau surnagée d'un composé liquide jaune clair à chaud, se troublant par refroidissement et formé d'un mélange de combinaisons diverses sulfurées.

De + 125 degrés à + 150 degrés, il distille péniblement quelques gouttes d'un produit qui reste surtout dans le col de la cornue, le voisinage de l'ébullition du bisulfure d'éthyle fait penser à ce composé.

A + 150 degrés, le produit décrépite et devient presque solide, noircit et commence à se boursoufler.

Cette matière ne donne pas de résidu sur la lame de platine.

Cependant il passe encore quelques gouttes de liquide jusqu'au delà de 200 degrés.

Ces dernières parties sont vraisemblement l'indice de la présence d'un produit qui n'existe qu'en faible proportion dans la liqueur distillée, je veux parler du dérivé sulfuré de l'acide formique ou du chloroforme qui correspond à l'éther de Kay et dont la formule est $C^{14} H^{16} S^6$ $[CH (SC^2 H^5)^3]$, corps dans la formation duquel la molécule alcoolique, $C^4 H^6 O^2$, est remplacée par celle du mercaptan $C^4 H^6 S^2$. Ce com-

posé que M. Gabriel (1) a nommé acide thioformique ou orthothioformiate d'éthyle, est un liquide, bouillant entre 200 et 240 degrés, qui prend naissance par ébullition du mercaptide de sodium avec le chloroforme.

Arrivé aux environs de 210 à 220 degrés, il ne passe sensiblement plus rien. La distillation est arrêtée.

La partie distillée de + 90 à + 125 degrés est agitée avec de l'éther qui dissout un corps jaune, lequel, par évaporation, reste à l'état de liquide jaune brun, dont l'odeur n'est pas très fétide, se rapprochant même un peu de l'odeur de rhum et, par les circonstances de sa production, fait penser à un corps éthéré. Du reste, il n'y en a que des traces et l'étude n'en a pu être suivie avec plus de détails.

En résumé, cette solution éthérée ne contient qu'une proportion faible de

Mercaptan $C^4 H^6 S^2$ [$C^2 H^6 S$]
Monosulfure d'éthyle $C^8 H^{10} S^2$ [$(C^2 H^5)^2 S$]
Bisulfure d'éthyle $C^8 H^{10} S^4$ [$(C^2 H^5)^2 S^2$]

Quant à l'éther sulfuré correspondant à l'éther de Kay $C^{14} H^{16} S^6$ décrit par M. Gabriel, la quantité trouvée est si faible qu'elle permet seulement de mentionner ce corps sans en tenir compte dans le rendement total.

6. — La dernière partie de l'opération est le traitement du liquide hydro-alcoolique saturé d'éther et

(1) M. Gabriel. *Bull. Sociét. chim.*, t. XXVIII, p. 257.

provenant de l'agitation avec l'eau de la solution éthéro-alcoolique après acidification à l'acide sulfurique.

Ce liquide est filtré et évaporé aux deux tiers, puis additionné de carbonate de potasse pour neutraliser l'acide. Il est alors facile d'évaporer, n'étant plus gêné par la présence de l'acide sulfurique non combiné.

On reprend le résidu par de l'alcool à 90 degrés qui sépare une cristallisation qu'on lave à l'alcool.

Ce produit est blanc et cristallin, soluble dans l'eau. Un dosage du sulfate et du potassium montre que c'est du sulfate de potasse pur.

Il reste en dernier lieu un liquide hydro-alcoolique qui est évaporé et donne une masse à peine jaune, cireuse, d'odeur grasse et du reste peu abondante.

Sur la lame de platine, cette substance charbonne, laisse un résidu très notable de carbonate.

CHAPITRE III

ACTION DU MONOSULFURE DE SODIUM SUR LE CHLOROFORME

Après avoir effectué les traitements que nous venons d'indiquer avec le sulfure de potassium et obtenu les résultats que nous avons exposés, il était tout indiqué d'effectuer le même ensemble expérimental avec le sulfure de sodium.

Nous avons fait connaître tout ce qui a rapport à la préparation des matières premières dans le chapitre Ier, nous ne reviendrons pas sur ce sujet.

Du chloroforme, mis en contact avec du monosulfure de sodium, a provoqué un phénomène pouvant se traduire par une réaction du genre de celle que nous venons d'étudier et, si l'on trouve quelques légers changements, ce ne sont que des modifications secondaires, car l'ensemble de l'attaque est calqué sur la précédente.

Il ne sera donc pas nécessaire d'entrer dans le détail des opérations qui sont identiques dans les deux cas; cependant nous rappellerons que l'action du mono-

sulfure de sodium est bien moins énergique que celle du monosulfure de potassium.

Nous nous sommes servi de monosulfure préparé anhydre comme nous l'avons indiqué et que nous avons mis en contact avec le chloroforme après l'avoir rapidement pulvérisé.

L'attaque se fait bien et graduellement, mais elle n'est pas vive comme avec le monosulfure de potassium : il est souvent même nécessaire de chauffer légèrement le liquide alcoolique pour amorcer la réaction.

En tous cas, il se produit comme précédemment un précipité et une solution alcoolique.

1. — Le précipité est du chlorure de sodium mêlé de sulfure non attaqué ; il contient en outre les impuretés de celui-ci, du silicate notamment et un peu de soufre libre.

2. — Le liquide alcoolique foncé est séparé mécaniquement du précipité, puis additionné d'éther anhydre qui laisse déposer une solution aqueuse très rouge. Cette liqueur donne avec les sels de cuivre un précipité rouge dont la composition est absolument semblable à celle du corps que nous avons analysé dans des conditions identiques à propos du monosulfure de potassium (voir page 22).

Les analyses ont permis de reconnaître dans ce produit le sulfoxanthate de cuivre.

En effet, nous avons obtenu :

TROUVÉ		CALCULÉ	
—		—	
C.	20,8	C.	21,3
H.	3,3	H.	2,99
S.	56,6	S.	56,8
Cu	19,1	Cu	19,0

Nous avons effectué en outre les réactions colorées que nous avons mentionnées déjà à propos des sulfoxanthates de potasse.

3. — Si on augmente la quantité d'éther, la portant à sept ou huit volumes, on obtient un abondant précipité s'organisant en vingt-quatre heures en une belle cristallisation d'aiguilles blanches, en houppes ou en rayons.

Traitées d'une manière semblable aux aiguilles recueillies dans l'attaque avec le monosulfure de potassium, c'est-à-dire placées dans le vide sec ou desséchées à l'abri de l'air dans un courant d'hydrogène pur et à la température de 100 degrés, ces cristaux ont donné une poudre à peine cristalline qui, analysée sèche, a fourni les résultats suivants :

TROUVÉ		CALCULÉ en $C^4 H^6 O^2$ (9 Na S^2)	
—		—	
C.	4,2	C.	4,4
H.	1,0	H.	1,12
S.	51,8	S.	53,23
Na	39,1	Na	38,26
O.	3,9	O.	2,94

Ce corps répond bien à la formule $C^4 H^6 O^2$(9 Na S^2), rapportée à une molécule d'alcool, et se rapproche d'autant plus du composé obtenu avec le potassium

que nous avons pu caractériser la cristallisation obtenue à froid pour le sel à molécules égales $C^4 H^6 O^2 NaS^2$, comme nous avons obtenu dans des circonstances identiques le $C^4 H^6 O^2 KS^2$.

4. — On procède ensuite à la neutralisation de la liqueur éthérée en se servant d'acide sulfurique dilué, et l'on obtient une résine blanche, insoluble dans l'eau et soluble en totalité dans les alcalis.

5. — L'acidification, avec le même acide, donne un dépôt amorphe, blanc à peine teinté de jaune, insoluble dans l'eau, très peu soluble dans l'alcool et l'éther, insoluble dans le sulfure de carbone, mais entièrement soluble dans les alcalis.

Les analyses de ces deux corps purifiés, comme nous l'avons indiqué, ont permis de voir qu'ils étaient de composition identique, et qu'ils menaient à la formule $C^2 H^2 S^4$ comme les composés de même apparence recueillis de semblable manière dans l'attaque avec le sel de potassium (voir page 32).

6. — La distillation fractionnée et la fin de l'opération ont donné des résultats tout à fait comparables à ceux que nous avons décrits dans l'action du potassium.

Comme on en peut juger par cet exposé rapide, l'histoire de l'attaque du chloroforme par le sulfure de sodium Na S ne diffère en aucun point essentiel de l'action fournie par le monosulfure de potassium sur le même corps.

CHAPITRE IV

ACTION DES MONOSULFURES DE POTASSIUM ET DE SODIUM SUR LE CHLOROFORME EN EXCÈS

Dans toutes les opérations que nous avons décrites jusqu'à présent, nous avions eu le soin de laisser le sulfure en excès pendant presque toute la durée de l'attaque, nous contentant de terminer l'opération avec un très léger excès de chloroforme, éliminé rapidement par ébullition aussitôt la réaction achevée.

D'autre part, les attaques se sont faites avec un dégagement de chaleur considérable, n'ayant été modérées que de la quantité nécessaire pour empêcher une action trop tumultueuse ; de plus, l'élimination du chloroforme en excès a lieu à la température de l'eau bouillante et, bien que menée le plus rapidement possible, l'opération dure quelques minutes.

Toutes ces circonstances ont pu amener des décompositions et des transformations de corps, principalement dans les composés voisins des combinaisons chlorées ou sulfurées de l'oxyde de carbone, toutes

substances dont on constate le dégagement pendant les attaques par leur action sur l'économie.

La présence de ces dérivés de l'oxyde de carbone n'a rien qui doive surprendre, surtout quand on se reporte aux expériences récemment communiquées par M. Prunier à la Société de Pharmacie (séance du 1er juillet 1891),

Desquelles il résulte que lorsqu'on met en présence à basse température la potasse alcoolique avec le chloroforme maintenu en excès, l'attaque, au lieu de fournir exclusivement du chlorure de potassium et du formiate, conformément à la réaction classique de Dumas :

$$C^2HCl^3 + 4\,KHO^2 = C^2KHO^4 + 3\,KCl + 2\,H^2O^2$$

conduit à des produits un peu différents quand on a soin d'empêcher l'échauffement. Il y a encore séparation de chlorure de potassium et production d'une trace de formiate, mais la masse du chloroforme inattaqué retient en dissolution un produit dans lequel il est possible de caractériser les éléments de l'oxychlorure de carbone, $C^2O^2Cl^2$.

Après lavages ménagés au moyen de l'eau qui enlève la majeure partie de la potasse et de l'alcool, la solution chloroformique est agitée avec une solution aqueuse de potasse diluée.

On sait que dans ces conditions le chloroforme n'est pas attaqué, tandis que l'oxychlorure donne facilement :

$$C^2O^2Cl^2 + 3\,KHO^2 = 2\,KCl + C^2O^6KH + H^2O^2$$

D'autre part, il y a un dégagement gazeux en présence de la solution potassique, gaz qui paraît être de l'hydrogène.

En résumé, l'attaque effectuée dans ces conditions fournit au lieu du dédoublement observé par Dumas deux étapes successives que l'on peut ainsi formuler :

1° $$C^2HCl^3 + KHO^2 = KCl + C^2O^2Cl^2 + H^2$$

pour aboutir au carbonate et non plus au formiate ;

2° $$C^2O^2Cl^2 + 3\,KHO^2 = 2\,KCl + C^2O^6KH + H^2O^2$$

La recherche analytique du chlorure par la méthode des sels d'argent en liqueur nitrique conduit accessoirement à la formation de fulminate, et en définitive au dégagement de vapeurs nitreuses et de cyanogène, ainsi que nous allons le dire maintenant à propos des expériences instituées parallèlement sur les composés sulfurés.

Ces considérations nous ont amené à pratiquer une autre série d'expériences dans lesquelles nous laissons, pendant toute l'opération, un grand excès de chloroforme par rapport à la quantité de monosulfure employé. Nous avons aussi empêché la réaction de s'échauffer notablement au-dessus de la température ambiante, en vue de rechercher la présence de dérivés voisins ou analogues à l'oxyde de carbone.

Dans une fiole contenant 200 grammes de chloroforme, on ajoute une solution alcoolique de monosulfure de potassium calculée de telle manière qu'il reste en tous cas la moitié au moins du chloroforme inattaqué.

La température étant maintenue en dessous de

20 degrés, on ajoute petit à petit le monosulfure en ayant soin que la température reste à 20 degrés environ, pendant toute la durée de l'action.

Au bout d'un certain temps, on voit se former un précipité de chlorure de potassium; on filtre la solution qui contient le chloroforme, l'alcool et le produit résultant de l'attaque, mais qui ne contient pas de chlorure alcalin. On étend d'eau, à volume égal, ce qui provoque la précipitation d'un liquide chloroformo-alcoolique et d'une solution hydro-alcoolique.

Le liquide chloroformique est alors séparé, et traité à nouveau par son volume d'eau, puis agité avec une solution aqueuse de potasse au quinzième environ.

Le chloroforme seul, traité dans ces conditions par la potasse aqueuse, ne donne rien, tandis que la solution chloroformique nous a fourni les résultats suivants.

Si on abandonne au repos cette liqueur pendant quelques jours, on la voit prendre une coloration marquée.

Si on la traite immédiatement après l'attaque par de l'acide azotique en excès, puis par de l'azotate d'argent, on a un abondant précipité noir dans lequel on peut mettre en évidence du sulfure d'argent, du chlorure d'argent et même du cyanure d'argent, ces trois sels coexistant dans la liqueur.

Il suffit pour cela de reprendre le précipité argentique par de l'ammoniaque qui dissout le précipité de chlorure et de cyanure d'argent, et lorsqu'on sursature à nouveau par l'acide azotique, on voit apparaître un précipité de chlorure d'argent, lequel con-

tient des traces notables d'un corps soluble à chaud dans l'acide azotique et qui n'est autre que du cyanure d'argent.

Cette formation est d'autant plus probable que le liquide nitrique qui a fourni le précipité noir que nous venons d'examiner, étant abandonné à lui-même, ne tarde pas, comme dans les expériences de M. Prunier, à fournir spontanément un dégagement considérable de gaz inflammables lesquels commencent à brûler avec une flamme bleue livide, passant ensuite à la couleur pourpre du cyanogène; finalement on voit apparaître de grandes quantités de vapeurs nitreuses qui provoquent l'extinction de la flamme et montrent la réduction énergique de l'acide azotique; le tout s'accompagne d'un dégagement thermique considérable.

La présence du cyanogène s'explique naturellement par les conditions de l'expérience. Lorsque l'on précipite la liqueur au moyen de l'azotate d'argent après avoir largement acidifié, ce sel d'argent se trouve au contact d'un excès d'acide azotique en même temps que de traces d'alcool et de corps réducteurs d'origine variée : dans de telles conditions, la formation de fulminate d'argent, $C^2(AzO^4)Ag^2(C^2Az)$ [$\text{Ɵ}^2 Az^2 Ag^2 \text{Ɵ}^2$] est indiquée.

Nous avons du reste constaté des détonations caractéristiques toutes les fois qu'une parcelle du précipité argentique venait à toucher les parois surchauffées du tube dans lequel nous le faisions bouillir dans l'acide nitrique.

Ce fulminate donne la clef des phénomènes observés ultérieurement et notamment du dégagement de cyanogène. En effet, le fulminate d'argent, traité à chaud, perd, en présence d'un chlorure alcalin, la moitié de son argent conformément à l'équation suivante :

$$C^4 Az^2 Ag^2 O^4 + KCl = Ag\,Cl + C^4 Az^2 Ag\,KO^4$$
$$[\mathrm{\Theta}^2 Az^2 Ag^2 \Theta + ClK = Ag\,Cl + \mathrm{\Theta}^2 Az^2 Ag\,K\Theta^2]$$

L'action de l'acide azotique concentré, sur le sel double ci-dessus, isole, comme terme de transition, l'acide $C^4 Az^2 Ag HO^4$ [$\Theta^2 Az^2 Ag H\Theta^2$], lequel, au contact d'un mélange d'acide chlorhydrique et d'acide azotique, se dédouble en cyanogène, sel minéral d'argent, et eau, ce que nous avons constaté.

Au moment où le liquide entre spontanément en dégagement gazeux, on voit apparaître une zone jaunâtre, peut-être est-il possible de rapprocher cette réaction de celle de la chloropicrine?

En tous cas, les essais que nous relatons, manifestent à la fois du soufre, sous forme de sulfure argentique, et du chlore, sous forme de chlorure d'argent, ce qui nous conduit à admettre la présence du chlorosulfure de carbone, $C^2 S^2 Cl^2$, ou tout au moins celle d'un corps à la fois chloré, carboné et sulfuré, dont l'origine montre bien qu'il ne peut pas s'écarter beaucoup de la formule $C^2 S^2 Cl^2$.

Si l'on opère une attaque, comme nous venons de le décrire, c'est-à-dire en employant un grand excès de chloroforme par rapport au monosulfure, l'opération est moins active, moins vive et dégage moins de chaleur que si l'on pratique l'action en sens

7

inverse, en n'ajoutant que la quantité de chloroforme nécessaire pour décomposer tout le monosulfure.

Cependant, la réaction se fait et, au bout de quelque temps, on voit se précipiter du chlorure de potassium, si on a fait usage de sulfure de cette base.

Nous avons constaté, pendant l'attaque, la présence de corps volatils dont les propriétés physiques et physiologiques coïncident avec celles que nous décrirons en résumant les données d'ordre théorique et qui sont caractérisées par la courbature générale et le larmoiement qu'ils occasionnent aux opérateurs (voir pag. 58).

Il nous a été possible de caractériser, dans l'action du monosulfure de potassium sur un grand excès de chloroforme, les divers groupes de corps que nous avons déjà décrits dans les attaques avec excès de sulfures. Si les rendements en produits ont été faibles, il n'y a pas lieu de s'étonner, puisque la réaction elle-même n'a pas eu toute l'énergie qu'elle avait dans les autres opérations, mais le point essentiel est de voir cette attaque s'effectuer d'une manière identique à celles étudiées dans les précédents chapitres.

Nous avons retrouvé le précipité de chlorure sensiblement pur, et les composés de la série sulfoxanthique qui ont donné les précipités caractéristiques rouge cramoisi avec les sels de cuivre, jaune avec ceux de plomb et d'argent.

L'acidification a, de même, formé la séparation de la résine, dont la composition centésimale correspond à l'acide thioformique persulfuré $C^2H^2S^4$.

CHAPITRE V

ACTION DES SULFHYDRATES DE SULFURES ALCALINS (POTASSIUM ET SODIUM) SUR LE CHLOROFORME

Cette action des sulfhydrates de sulfures alcalins sur le chloroforme, que nous mentionnons ici uniquement pour compléter notre étude, s'est montrée beaucoup moins énergique que celle des sulfures correspondants.

Le sel de potassium et le sel de sodium réagissent tous deux, mais, ici encore, il faut répéter ce que nous avons avancé déjà plusieurs fois, à savoir que les composés du sodium donnent une attaque moins vive et conséquemment moins nette que les composés du potassium.

Prenons donc, pour l'étude, un sulfhydrate de sulfure de potassium, KSHS. Tout ce que nous en dirons pourra être transporté au sulfhydrate de sulfure de sodium, NaSHS, dont le mode d'action est identique, sauf les réserves que nous venons de faire sur sa moindre activité.

De la potasse pure est dissoute dans de l'alcool

absolu et la liqueur claire, obtenue après filtration rapide, est saturée jusqu'à refus par un courant lent d'hydrogène sulfuré pur et sec. Ce résultat est obtenu, lorsqu'en agitant le flacon, la pression s'établit de l'intérieur à l'extérieur. Un dosage de la base permet de calculer la quantité de potassium engagée dans la combinaison.

Du chloroforme, en léger excès, est ajouté peu à peu à cette solution de KSHS. Malgré l'agitation continuelle du mélange, la réaction est très lente à se faire, le dégagement thermique peu considérable et il est nécessaire de chauffer au bain-marie pour provoquer la réaction.

Peu à peu cependant, la liqueur se trouble par la formation d'un précipité qu'il est facile de reconnaître pour du chlorure de potassium.

Le reste de l'opération se continue suivant la méthode que nous avons indiquée et nous avons obtenu comme résultats sensiblement les mêmes composés que dans les autres attaques déjà décrites; des traces de sulfoxanthates caractérisées avec le sel de cuivre et des quantités assez faibles de corps résineux blanc qui a donné, comme composition centésimale, la composition de l'acide thioformique persulfuré $C^2H^2S^4$.

Le faible rendement de cette opération s'explique très naturellement si l'on tient compte du peu d'énergie de l'attaque.

Enfin si l'on abandonne à elle-même la solution alcoolique, provenant de l'action primitive et séparée

du précipité de chlorure alcalin qui s'y trouve en suspension, on y voit, au bout de très peu de temps, se former d'abondants cristaux volumineux, que nous avons caractérisés pour de l'hyposulfite de potasse.

Ainsi que nous l'avons dit, nous avons obtenu des résultats semblables avec le sulfhydrate de sulfure de sodium.

En résumé, à froid l'attaque est presque nulle, mais si l'on chauffe, le sulfhydrate de sulfure se décompose en monosulfure et en hydrogène sulfuré, ce qui explique pourquoi les résultats concordent avec la réaction des monosulfures. Pendant l'opération, du reste, on peut observer l'odeur marquée d'acide sulfhydrique se dégageant en même temps que les autres corps volatils dont nous avons parlé.

RÉSUMÉ GÉNÉRAL

CONCLUSIONS

Dans toute la partie expérimentale que nous venons de décrire, nous n'avons pas entrepris de donner, dans chaque cas particulier, l'explication théorique de la formation des composés que nous avons rencontrés : il y a en effet avantage à réunir en un ensemble les considérations de cet ordre.

Ainsi qu'on en a pu juger par l'exposition qui vient d'être faite, l'attaque du chloroforme par un monosulfure alcalin donne naissance à une réaction d'une complexité remarquable, aussi importait-il d'en connaître tout le détail avant d'essayer de dégager de cette masse de faits les conséquences d'ordre théorique.

Partant comme donnée générale de l'attaque du chloroforme par la potasse alcoolique et du parallélisme qui s'établit naturellement entre les composés oxygénés et les composés sulfurés, nous avons cherché à obtenir, dans le groupe formique, les termes sulfurés qui correspondent aux termes oxygénés connus.

Nous avons observé d'une manière générale que le type forménique représenté par le chloroforme lui-même se conserve finalement dans la partie principale du produit de la réaction.

En s'en tenant donc à cette partie seule, on pourrait transposer l'équation de Dumas et écrire :

$$C^2HCl^3 + 4KS = 3KCl + C^2HKS^4$$

mais, ainsi qu'il arrive presque toujours, le phénomène n'est pas aussi simple qu'une pareille équation semblerait le donner à penser. Parmi les complications que nous avons rencontrées, la principale, dérivant du milieu alcoolique dans lequel nous opérions, nous a conduit à des composés sulfurés métamères d'un acide lactique hypothétique, nous voulons parler du groupe des sulfoxanthates dont l'étude a déjà été ébauchée par Chancel. Ce n'est pas tout encore : la réaction générale de Dumas, modérée dans des conditions précisées au chapitre IV, nous a donné, comme produits intermédiaires, certains composés volatils sulfurés voisins de l'oxyde de carbone, tel en particulier que le chlorosulfure $C^2 Cl^2 S^2$.

Ces composés, dont l'action physiologique redoutable a été maintes fois constatée par nous au cours de nos expériences, expliquent en particulier comment nous avons toujours eu de notables déficits en carbone, toutes les fois que nous avons voulu chiffrer la répartition de cet élément en partant d'un poids connu de chloroforme attaqué par le monosulfure.

Ces expériences viennent entièrement à l'appui de celles de M. Prunier, relatées au chapitre IV.

Si nous voulons résumer le système entier de nos expériences, nous voyons qu'on peut le représenter par deux ensembles principaux coexistants et par un troisième venant se greffer en quelque sorte sur les deux autres.

I°. — Une attaque proprement dite, conduisant à l'acide formique persulfuré, conformément au type normal.

II°. — La production de composés chlorés intermédiaires desquels peuvent dériver régulièrement les sulfoxanthates.

III°. — La formation des alcoolates de bisulfure alcalin.

I°. — L'attaque se fait donc parallèlement à l'action du chloroforme sur la potasse alcoolique, et le type normal en est conservé puisqu'il tend à conduire à la formation d'un acide thioformique persulfuré $C^2 H^2 S^4$, et tel est bien le résultat principal de l'ensemble de nos expériences ; ce que l'on peut traduire ainsi :

$$C^2 HCl^3 + 4 KS = 3 KCl + C^2 HK S^4$$

C'est la résine blanche dont la composition centésimale correspond à $C^2 H^2 S^4$.

Cependant si l'on met en parallèle les énergies fonctionnelles de deux séries de composés, les uns soufrés, les autres oxygénés, il devient évident que la fonction acide sulfuré est bien moins énergique que la fonction acide oxygéné. Le dégagement thermique, constaté quand on sature le nouveau corps par la potasse ou le monosulfure, est beaucoup moins considérable que celui qui correspond à la formation des formiates alcalins.

Ici, dans cette réaction, nous pouvons observer, en effet, que l'affinité est peu énergique et que le corps $C^2 H^2 S^4$ a une tendance éventuelle à se décomposer. Ajoutons même qu'il ne paraît pas improbable, eu égard au peu de stabilité du composé dont il s'agit, qu'il ne se forme un corps de composition $(C^2 H^2 S^2)^n$,

$$C^2 H^2 S^4 = C^2 H^2 S^2 + S^2$$

du moins avons-nous maintes fois rencontré, au cours de nos expériences, un corps de cette composition centésimale.

Si maintenant nous considérons que, dans la liqueur alcoolique où se fait cette décomposition, il y a un excès de monosulfure de potassium, nous concevrons aisément la formation de ce bisulfure de potassium qui se rencontre si abondamment.

$$S^2 + 2\,KS = 2\,KS^2$$

Il résulte du reste de nos essais qu'en milieu alcoolique, c'est de tous les sulfures, le bisulfure qui est le plus stable et qu'on rencontre le plus souvent, de préférence même au monosulfure, toutes les fois que le soufre se présente en quantité suffisante.

L'oxydation enfin peut encore amener la formation de soufre libre.

II°. — Ainsi que nous l'avons démontré, il faut compter avec la présence du $C^2Cl^2S^2$, chlorosulfure de carbone (chapitre IV), lequel peut servir de pivot à toute la réaction qui suit et mène naturellement aux composés groupés autour du corps de Chancel ou sulfoxanthate dont nous avons déjà parlé.

En effet, dans la liqueur primitive contenant le chlorosulfure de carbone, il y a aussi l'excès de bisulfure de potassium, KS^2, que nous avons indiqué plus haut, lequel normalement peut se décomposer en monosulfure et en soufre, $KS^2 = KS + S$.

On peut admettre que ces deux corps s'unissent et on obtient alors du chlorure de potassium et du bisulfure de carbone.

$$C^2Cl^2S^2 + K^2S^2 = 2\,KCl + C^2S^4$$

La réaction se pousse plus loin encore, car le sulfure de carbone s'unit au mercaptan potassé qui a pris naisssance aux dépens du potassium du monosulfure de potassium en solution alcoolique absolue.

De cette réaction résulte normalement le composé que nous avons décrit sous le nom d'acide sulfoxanthique de Chancel $C^6 H^6 S^6$, caractérisé par le précipité de son sel de potasse, $C^6 H^5 KS^6$, avec les sels de cuivre, précipité rouge cramoisi spécial à cette classe, ainsi que les sels jaunes qu'on obtient avec les combinaisons de plomb et d'argent.

$$C^2 S^4 + C^4 H^5 KS^2 = C^6 H^5 KS^6$$

Nous ferons cependant cette réserve que la réaction peut avoir lieu sans exclure, ni nécessiter, le sulfure de carbone $C^2 S^4$.

En effet, dans l'exposé que nous venons de faire, nous avons admis la formation de bisulfure de carbone aux dépens du sulfochlorure de carbone, $C^2 Cl^2 S^2$, mais cette formation n'est pas indispensable ; le chlorosulfure peut conduire directement au composé de Chancel, ou plus exactement à l'ether [illegible] éthylique de ce corps $C^{10}H^{10}S^6$, conform[illegible] à l'équation : $C^2S^2Cl^2 + 2(C^4H^5KS^2) = 2KCl + C^4H^4(C^6H^5[illegible])$ de même qu'on a déjà obten[illegible] avec rendement théorique : $C^2O^2Cl^2 + 2(C^4H^5NaS^2) = 2NaCl + C^{10}H^{10}S^4O^2$ [illegible]

[redacted] :

[redacted]

D'autre part, en présence des isomèries probables, nous ne pouvons trancher dès à présent la question de savoir si on a bien le sulfoxanthate de Chancel ou un isomère, tous deux venant se grouper autour d'un acide lactique persulfuré hypothétique $C^6 H^6 S^6$.

Nous devons maintenant mentionner toute une partie de produits volatils que, quant à présent, nous avons laissé échapper sans analyses quantitatives proprement dites, mais qui sont très nettement perceptibles et sont loin d'être sans inconvénients pour les expérimentateurs sur lesquels ils donnent une suite de troubles physiologiques caractéristiques.

Ces composés volatils se dégagent pendant l'attaque, puis lorsqu'on fait bouillir pour éliminer l'excès de

chloroforme, et lors de la neutralisation à l'acide sulfurique.

Parmi ces corps, on peut citer : le chlorosulfure de carbone, $C^2 Cl^2 S^2$; l'hydrogène sulfuré, $H^2 S^2$; les composés plus ou moins voisins de l'oxyde de carbone $C^2 O^2$ et dérivés du chlorosulfure par oxydation ; l'oxysulfure de carbone $C^2 O^2 S^2$; l'oxychlorure de carbone $C^2 O^2 Cl^2$ et peut-être même l'oxyde de carbone en nature.

C'est cet ensemble de gaz, tous plus ou moins toxiques, qui vient influencer l'expérimentateur et peut, d'autre part, servir à rendre compte de la perte dans l'évaluation du carbone.

Nous nous sommes attaché à poursuivre, autant que possible, la répartition des différentes quantités de carbone, provenant de la molécule de chloroforme entre les divers composés obtenus au cours du travail, et c'est le moment de mentionner ici quelques chiffres capables de fournir un aperçu de l'ensemble.

Prenons, par exemple, l'une de nos opérations moyennes, où nous avons engagé 379 grammes de monosulfure de ~~sodium~~ potassium sur un léger excès de chloroforme.

Le premier précipité, lavé soigneusement à l'alcool éthéré, contenait 106 grammes de chlore, ce qui représente environ une molécule de chloroforme, $C^2H Cl^3$ ou 12 grammes de carbone.

Il est remarquable de voir que la totalité du chlore du chloroforme se retrouve à l'état de chlorure de potassium dans ce précipité, qui ne contient guère que 2 à 3 p. 100 d'impuretés, consistant en sulfure non attaqué et en matière sulfoxanthique retenue énergiquement malgré les lavages. En tous cas, il n'y a ni sulfate, ni sulfite, ni hyposulfite, au moins pendant les premières heures qui suivent l'opération.

Nous n'avons pas à nous inquiéter, pour le rendement en carbone, de l'alcoolate de bisulfure, puisque ce dernier se forme au moyen de l'alcool absolu et ne touche en rien au chloroforme, ainsi que je l'ai démontré par des expériences synthétiques.

Dans la liqueur aqueuse, ou le chlorosulfure de carbone $C^2 Cl^2 S^2$, ou ses dérivés, ont donné avec le mercaptan potassé le corps de Chancel, nous avons évalué le composé au moyen du précipité cuivreux en prenant la précaution de remarquer que, dans le corps $C^6 H^5 Cu S^6$, il n'appartient au carbone du chloroforme que la partie provenant du chlorosulfure de carbone ou de bisulfure de carbone, le carbone du mercaptan n'entrant pas en ligne de compte.

Pour cette partie, toutes déductions faites, nous avons trouvé environ 1 gramme de carbone provenant du chloroforme, ce qui représente sensiblement 13 grammes de sulfoxanthate de cuivre $C^6 H^5 Cu S^6$.

Dans la liqueur éthérée, se trouve le sel de l'acide thioformique persulfuré $C^2 H^2 S^4$.

Par un acide facile à éliminer ensuite, comme l'acide sulfurique, on peut déplacer l'acide organique à l'état de résine pulvérulente déjà décrite et, après lavages, le peser. Nous avons obtenu ici environ 6 grammes de carbone, c'est-à-dire 30 à 31 grammes de résine.

III. — Enfin la réaction secondaire, et indépendante pour ainsi dire, est la formation de l'alcoolate de bisulfure de potassium.

L'alcool absolu s'unit à du sulfure comme je l'ai déjà indiqué sur des composés que j'avais fait de synthèse, pour donner, dans un mélange d'alcool et d'éther, des cristallisations d'un corps qui contient, à froid, molécules égales d'alcool et de bisulfure de

potassium, $C^4H^6O^2KS^2$, et, à chaud, une molécule d'alcool pour 9 de bisulfure, $C^4H^6O^2$ ($9KS^2$).

Tout le mécanisme de réactions, précédemment décrit à propos du monosulfure de potassium, peut s'appliquer sans y rien changer d'essentiel aux résultats que nous avons obtenus lorsque nous avons fait réagir le monosulfure de sodium sur le chloroforme ; nous n'entrerons donc pas dans cette étude, d'autant plus que nous avons déjà fait remarquer plusieurs fois l'identité d'action des deux monosulfures de sodium et de potassium.

Tel est l'ensemble complexe qui peut représenter une attaque totale et dont le résumé, dépouillé des produits secondaires et de faible rendement décelés par la distillation fractionnée, peut se traduire dans ses grandes lignes par les trois groupes suivants :

1° L'acide thioformique persulfuré ou tout au moins un corps de formule $C^2H^2S^4$, absolument dépouillé d'oxygène.

Nous insistons sur cette particularité, attendu que, dans cet ordre d'idées, on ne connaît guère jusqu'à présent que le dérivé éthylé et chloré (1) $C^6H^5ClO^2S^2$ [C^3H^5ClOS] liquide, bouillant à + 136 degrés, se rattachant à un acide hypothétique, dit thioformique, dans lequel la moitié seulement de l'oxygène de l'acide formique serait remplacé par du soufre. Ce corps a été obtenu par l'action de l'oxychlorure de carbone sur le mercaptan.

M. Limpricht (2) a obtenu par l'action de l'hydrogène sulfuré sur du formiate de plomb chauffé entre

(1) M. Schützenberger. *Chimie générale*, t. IV, p. 214.
(2) M. Limpricht. *Ann. de Phys. et de chimie* (3), t. XLVIII, p. 117.

200 degrés et 300 degrés, des cristaux d'un corps fondant à 120 degrés et qu'il a considéré comme de l'acide thioformique $C^2H^2S^2O^2$ [$ƟH^2SƟ$]. M. Hurtz (1) a repris cette étude et indiqué que ce composé n'a ni les caractères, ni la composition centésimale d'un acide thioformique. Le corps formé par l'hydrogène sulfuré sur le formiate de plomb n'est pas encore déterminé.

Quant à l'acide de M. Gabriel, le soufre qu'il contient paraît se rattacher tout naturellement aux trois molécules de mercaptan qui entrent dans la composition du produit [$ƟH(SƟ^2H^5)^3$].

En résumé, nous pensons que nos expériences sont les premières dans lesquelles on ait isolé un corps répondant à la formule de l'acide thioformique persulfuré $C^2H^2S^4$.

D'autre part, les circonstances dans lesquelles il a pris naissance le rattachent nécessairement au groupe forménique. On n'en pourrait guère rapprocher que le trisulfométhylène de M. A. Girard (2) $(C^2H^2S^2)^3$, encore ce dernier a-t-il été obtenu aux dépens du sulfure de carbone par hydrogénation en liqueur acide.

II° Nous ne reviendrons pas sur les composés que nous avons obtenus et qui se rattachent à la série sulfoxanthique.

Nous dirons seulement qu'ils ont été formés par une méthode toute différente de celle de Chancel, et qu'ils présentent un intérêt évident, ne fût-ce que parce qu'ils conduisent à un métamère de l'acide lactique persulfuré

(1) M. Hurtz. *Bull. Sociét. chim.*, 1863, p. 415.
(2) M. A. Girard. *Compt. rend.*, t. XLIII, p. 396.

III° Quant aux alcoolates de bisulfures alcalins, leur existence paraît nécessaire pour la production de ce groupe de réactions.

Vu : Bon à imprimer :
LE PRÉSIDENT DE LA THÈSE,
PRUNIER.

Vu :
LE DIRECTEUR DE L'ÉCOLE,
G. PLANCHON.

Vu et permis d'imprimer :
LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,
GRÉARD.

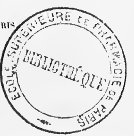


TABLE DES MATIÈRES

Paris. — Typographie Gaston Née, rue Cassette, 1.

